はじめに

みなさん，こんにちは。

大学入試で得点を取るためには，まず，すべてのテーマをしっかりと理解しながら学び，その後受験する大学の傾向に合わせて対策することが必要になります。

本講座では京都大学の過去問を利用して，京都大学の傾向を学んでいきます。

京都大学を目指している人は，すでに見たことある問題だと思いますが，それらを通じて京都大学の傾向と対策をしっかり確認していきましょう。

坂田　薫

目　次

第１講　理論化学・無機化学(1)……… p.4
第２講　理論化学・無機化学(2)……… p.8
第３講　理論化学・無機化学(3)……… p.14
第４講　理論化学・無機化学(4)……… p.18
第５講　理論化学・無機化学(5)……… p.22
第６講　理論化学・無機化学(6)……… p.26
第７講　有機化学(1)……… p.30
第８講　有機化学(2)……… p.36
第９講　高分子化合物(1)……… p.38
第10講　高分子化合物(2)……… p.42

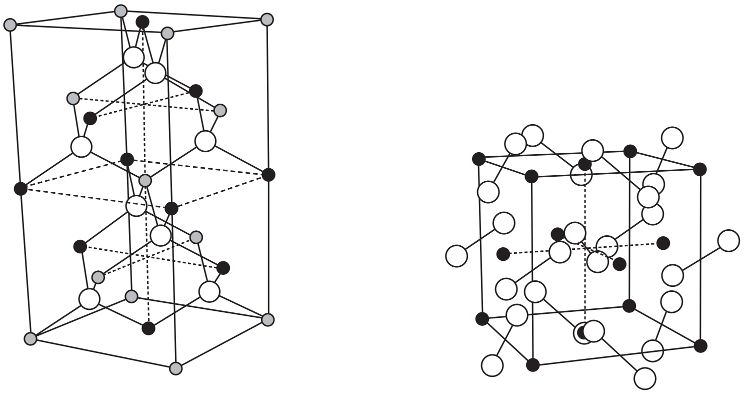
第１講　理論化学・無機化学(1)

1

次の(a)，(b)について，問１～問７に答えよ。なお，問題中のLはリットルを表す。水のイオン積は1.0×10^{-14}(mol/L)^{2}である。また，必要があれば，$\sqrt{2}=1.41$，$\sqrt{3}=1.73$，$\sqrt{5}=2.24$，$\log_{10}4.4=0.643$，$\log_{10}1.2=7.92\times10^{-2}$の値を用いよ。

(a)　黄銅鉱$CuFeS_2$と黄鉄鉱FeS_2の結晶構造を図１に示す。どちらもイオン結晶で，図には単位格子と各イオンの配置，および単位格子の体積vを示す。

ⓐ　　　　　　ⓑ



○：Cu^{2+}　●：Fe^{2+}　○：S^{2-}　　　●：Fe^{2+}　○─○：S_2^{2-}

$v=2.93\times10^{-28}$m^3　　　$v=1.57\times10^{-28}$m^3

図１　黄銅鉱ⓐと黄鉄鉱ⓑの結晶構造

$CuFeS_2$（図１ⓐ)は，銅(Ⅱ)イオン(Cu^{2+})，鉄(Ⅱ)イオン(Fe^{2+})と硫化物イオン(S^{2-})から構成され，立方体が縦方向に少し縮んだ直方体(半格子)が，２つ重なった構造をとる。それぞれの半格子について見れば，金属イオンは，６つの面の中心と８つの頂点に配置されており，銅イオンと鉄イオンの数は同じである。FeS_2(図１ⓑ)は，鉄(Ⅱ)イオン(Fe^{2+})と二硫化物イオン(S_2^{2-})から構成されるNaCl型の結晶構造である。鉄(Ⅱ)イオンが，６つの面の中心と８つの頂点に配置されている。

問１　$CuFeS_2$の密度d_1とFeS_2の密度d_2の比$\dfrac{d_1}{d_2}$を，有効数字２けたで答えよ。導出過程も記せ。ただし，式量は$CuFeS_2=184$，$FeS_2=120$とする。

問２　FeS_2を希硫酸とともに加熱するとH_2Sガスが発生する。その反応式を示せ。

問３　以下の文章中の下線部①，下線部②の反応式を示せ。

黄銅鉱から粗銅を生産するには，まず，$CuFeS_2$ から Cu を Cu_2S として分離する。次に，Cu_2S を酸素の存在下で加熱し金属 Cu を得る。Cu_2S が Cu となる反応は，全体では式(1)で表される。

$$Cu_2S + O_2 \longrightarrow 2Cu + SO_2 \qquad (1)$$

この反応は，連続する２つの反応からなると考えられている。まず，最初の反応では，一部の①Cu_2S から硫黄が SO_2 として取り除かれ，Cu_2S と同じ酸化数をもつ別の Cu 化合物となる。②この Cu 化合物は，続く反応において，Cu_2S と反応し，その反応により金属 Cu が生成する。

問４　金属銅は水には溶けないが，ある特定の水溶液には銅イオンとなって溶け出す。このような銅の腐食・溶解反応を利用するのが，エッチング加工である。銅のエッチング加工に用いられる代表的な反応液に，塩化鉄(Ⅲ)水溶液がある。塩化鉄(Ⅲ)水溶液中で，銅がイオン化し溶解する理由をイオン反応式と簡潔な文章で説明せよ。

(b)　工場から排出される廃水には様々な物質が含まれているので，これらを適切に処理してから排出しなければならない。なかでも，金属を含む廃水は酸性であることが多いため，廃水処理ではアルカリ水溶液を加えて，溶けている金属イオンを水酸化物として沈殿させる。

亜鉛イオン，アルミニウムイオン，鉄(Ⅲ)イオン，銅(Ⅱ)イオンをそれぞれ 1.0×10^{-2} mol/L 含んだ pH＝1.0 の工場廃水を処理する場合を考える。③この廃水に水酸化ナトリウムを加えて pH の値を上げていくと，４つの金属イオンの水酸化物が沈殿する。④さらに水酸化ナトリウムを加えると，水酸化亜鉛と水酸化アルミニウムの沈殿は錯イオンを形成して溶け出す。なお，これら４つの金属の水酸化物の溶解度積 K_{sp} は，イオンの濃度を mol/L で表すとき表１の値となる。

表１

水酸化物	溶解度積 K_{sp}(室温)単位省略
水酸化亜鉛	1.2×10^{-17}
水酸化アルミニウム	1.1×10^{-33}
水酸化鉄(Ⅲ)	7.0×10^{-40}
水酸化銅(Ⅱ)	6.0×10^{-20}

問５　図２に４つの金属イオンの溶解度と pH の関係を**ア**〜**エ**の線で示す。それぞれに該当する金属イオンの化学式を記せ。

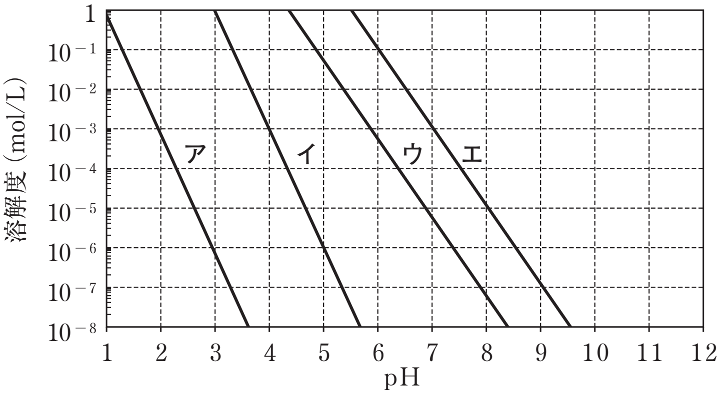


図２

問６　下線部③について，以下の(i)，(ii)に答えよ。

(i)　廃水の pH が 5.0 となった時点で形成されている沈殿の化学式をすべて記せ。

(ii)　水酸化亜鉛の沈殿が生成しはじめるときの水素イオン濃度を，有効数字２けたで答えよ。

問７　下線部④について，以下の(i)，(ii)に答えよ。

(i)　水酸化亜鉛が溶け出して錯イオンが形成される反応の平衡定数を K とする。廃水の pH を x，この錯イオンの溶解度の常用対数を y として，y を x と K を用いて示せ。導出過程も含めて答えよ。

(ii)　この錯イオンの濃度が亜鉛イオン濃度の 10 倍になるときの廃水の pH の値を，有効数字２けたで答えよ。導出過程も記せ。なお，$K = 4.4 \times 10^{-5}\,(\mathrm{mol/L})^{-1}$ である。ただし，他の金属イオンの影響はないものとする。

＜ Note ＞

テキスト解答

第１講　解答

問１

$$\frac{d_1}{d_2}=\frac{\dfrac{\dfrac{184}{N_A}\times 4}{2.93\times 10^{-28}}}{\dfrac{\dfrac{120}{N_A}\times 4}{1.57\times 10^{-28}}}=\frac{184\times 1.57}{120\times 2.93}=0.821$$

以上より，$\boxed{0.82}$

問２　$FeS_2 + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + S + H_2S$

問３　①　$2Cu_2S + 3O_2 \longrightarrow 2Cu_2O + 2SO_2$

②　$2Cu_2O + Cu_2S \longrightarrow 6Cu + SO_2$

問４　Fe^{3+} と Cu の酸化還元反応により次のように Cu が Cu^{2+} に変化する。

$$2Fe^{3+} + Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2Fe^{2+}$$

そして，Cu^{2+} と Cl^- は　沈殿を生成しないため。

問５　ア　Fe^{3+}　イ　Al^{3+}　ウ　Cu^{2+}　エ　Zn^{2+}

問６　(i)　$Fe(OH)_3$，$Al(OH)_3$　(ii)　2.9×10^{-7} mol/L

問７　(i)　$Zn(OH)_2$ と $[Zn(OH)_4]^{2-}$ は次のような平衡状態にある。

$$Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightleftarrows [Zn(OH)_4]^{2-}$$

そして，平衡定数は次のように表すことができる。

$$K=\frac{[[Zn(OH)_4]^{2-}]}{[OH^-]^2}$$

両辺対数をとると次のようになる。

$$\begin{aligned}\log_{10}K&=y+2\text{pOH}\\&=y+2(14-\text{pH})\\&=y+28-2x\end{aligned}$$

よって　$\boxed{y=2x+\log_{10}K-28}$

(ii)　$[Zn^{2+}][OH^-]^2=1.2\times 10^{-17}$　……①

$$\frac{[[Zn(OH)_4]^{2-}]}{[OH^-]^2}=4.4\times 10^{-5}\quad ……②$$

$[[Zn(OH)_4]^{2-}]=10[Zn^{2+}]$　……③

①，②，③より，$[OH^-]^4=\dfrac{1.2}{4.4}\times 10^{-11}$ となり，両辺対数をとると

$$\begin{aligned}4\text{pOH}&=11+\log_{10}4.4-\log_{10}1.2\\&=11+0.643-0.0792\\&=11.56\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{pH}&=14-\frac{11.56}{4}\\&=11.11\end{aligned}$$

以上より，$\boxed{11}$